(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120092035 A
(43)申请公布日 2025.06.03

(21)申请号 202380074781.6
(22)申请日 2023.10.26
(30)优先权数据
2022-173527 2022.10.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/038763 2023.10.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/090531 JA 2024.05.02
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 小松原怜真 果子野翼 大岛寿郎
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 孙丽梅 段承恩
(51)Int.Cl.
C08G 59/20(2006.01)

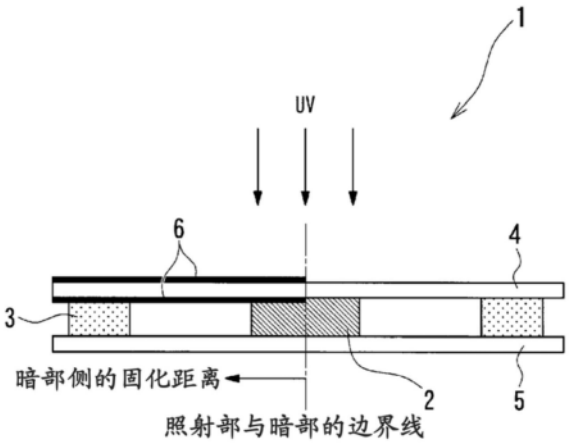
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

阳离子固化性组合物

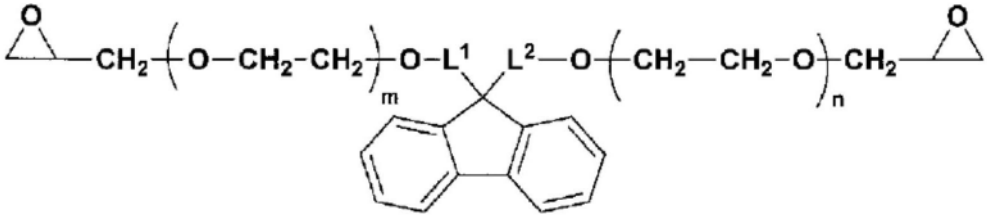
(57)摘要

本发明的课题是提供一种在光学部件用途、粘接剂用途中能够使用的阳离子固化性组合物，其在光照射部分能够固化，并且在形状更复杂的模具中在光非照射部分也能固化。作为技术手段，提供一种阳离子固化性组合物，其包含：含芴骨架的环氧化合物(A)，其包含可具有取代基的萘二基；单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)；光产酸剂(C)；以及酸增殖剂(D)，该阳离子固化性组合物在复杂的形状的模具中在光非照射部分也能够固化。



CN 120092035 A

1.一种阳离子固化性组合物,其包含下述式[1]所示的含芴骨架的环氧化合物(A)、单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)、光产酸剂(C)和酸增殖剂(D),

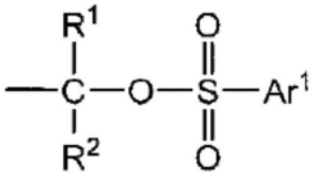


[1]

式[1]中,L^1及L^2各自独立地表示可具有取代基的萘二基,m及n分别独立地表示0～10的整数。

2.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其中,所述酸增殖剂(D)为磺酸酯化合物。

3.根据权利要求2所述的阳离子固化性组合物,其中,所述磺酸酯化合物为具有式[2]所示的结构的芳香族磺酸酯化合物,

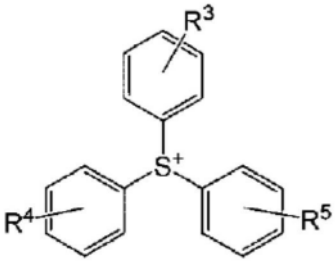


[2]

式[2]中,Ar^1表示可以被选自由碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、卤素基、羧基和碳原子数1～6的烷氧基羰基组成的组中的基团取代的苯环、萘环或蒽环,R^1和R^2分别表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,或者R^1和R^2可以相互键合而形成碳原子数3～8的环。

4.根据权利要求3所述的阳离子固化性组合物,其中,所述芳香族磺酸酯化合物为甲苯磺酸酯化合物。

5.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其中,所述光产酸剂(C)为具有下述式[3]所示的阳离子部的鎓盐,

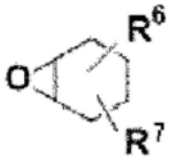


[3]

式[3]中,R^3、R^4和R^5相互独立地为氢原子、苯硫基、碳原子数6～10的芳基、碳原子数1～6的烷基或碳原子数1～6的烷氧基。

6.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其中,所述脂环式环氧化合物(B)为二官能的脂环式环氧化合物。

7.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其中,所述脂环式环氧化合物(B)为下述式[4]所示的化合物,



[4]

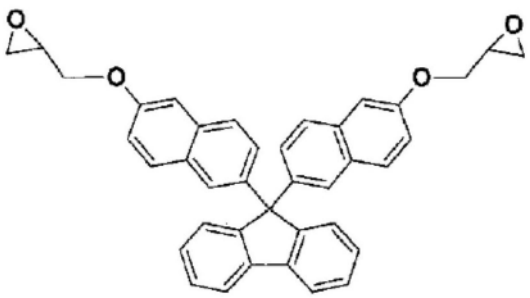
式[4]中,R^6和R^7各自独立地为氢原子、或各自独立地表示可以具有酯基或醚基的碳原子数1～6的直链或支链烷基、碳原子数3～6的环状烷基、碳原子数1～6的直链或支链亚烷基或包含它们的组合的有机基团,此时,碳原子数2以上的所述直链烷基、碳原子数3以上的所述支链烷基或所述环状烷基可以与相邻的碳原子一起形成环氧环,或者

R^6和R^7可以相互键合而形成碳原子数4～6的环,此时可以与构成所述环的相邻的碳原子一起形成环氧环。

8.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其还包含与所述含芴骨架的环氧化合物(A)不同的单官能或二官能的芳香族环氧化合物(E)。

9.根据权利要求8所述的阳离子固化性组合物,其中,所述芳香族环氧化合物(E)为单官能的芳香族环氧化合物。

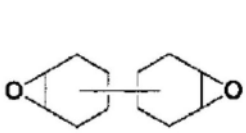
10.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其中,所述含芴骨架的环氧化合物(A)为式[5]所示的化合物,



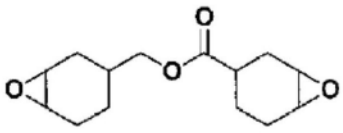
[5]

。

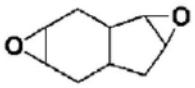
11.根据权利要求1所述的阳离子固化性组合物,其中,所述脂环式环氧化合物(B)为下述式[6]、[7]或[8]所示的至少1种化合物,



[6]



[7]



[8]

。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的阳离子固化性组合物,其为粘接剂用。

13.根据权利要求1～11中任一项所述的阳离子固化性组合物,其用于在光的传输路径中使用的光学部件。

14.一种固化物,其为权利要求1～11中任一项所述的阳离子固化性组合物的聚合物。

阳离子固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及阳离子固化性组合物、特别是环氧树脂组合物,另外涉及由该组合物形成的固化物。

背景技术

[0002] 光固化性树脂组合物与无机玻璃等无机材料相比成型性良好,因此,例如除了光学用途、光学器件用途、显示器件用途、机械部件材料、电气/电子部件材料等以外,还广泛用于成型材料、涂料、粘接剂等各种用途。作为以往的光固化性树脂组合物,例如可举出包含环氧树脂和无机氧化物粒子的组合物。传递光的传输路径不仅向远方传递光,还在光回路内部使用,在基板上使用微细加工技术形成光的传输路径。在这样的情况下,不仅光学特性,而且为了作为固化物发挥功能,树脂组合物需要成型性良好。

[0003] 光固化的光固化性的环氧系树脂组合物也多用作粘接剂。有时也使用复杂形状的模具作为粘接剂,在这种情况下,需要能够良好地成形。

[0004] 公开了很多利用光进行固化的环氧系树脂组合物。例如专利文献1中公开了一种热/光固化性树脂组合物,其特征在于,包含芳香族环氧化合物、脂环式环氧化合物和/或氢化环氧化合物、以及阳离子固化催化剂。在实施例中,示出了用热进行了固化的例子,记载了透过性和折射率的评价。

[0005] 专利文献2中示出了一种高透明性、耐热性优异的光波导用环氧树脂感光性组合物,其含有多官能环氧树脂、双酚A型固态环氧树脂、含芴骨架的固态环氧树脂、含芴骨架的液态环氧树脂、阳离子固化引发剂。在实施例中,记载了通过UV照射进行曝光、后加热的工序,评价了涂布性、图案化分辨率等。

[0006] 专利文献3中,作为耐热着色性及图案化性优异的环氧树脂组合物,示出了一种感光性环氧树脂组合物,其含有环氧树脂成分及光阳离子聚合引发剂,环氧树脂成分含有3官能以上的具有双酚A型骨架的环氧树脂。在实施例中,记载了通过UV照射进行曝光、后加热的工序,记载了耐热着色性、图案化性及柔软性良好。

[0007] 此外,在专利文献4中,作为能够形成耐热性和对基材的密合性良好的固化物、固化性良好的固化性组合物,示出了包含固化性化合物和阳离子聚合引发剂的固化性组合物。在实施例中,记载了进行曝光、后烘烤的工序,记载了耐热性和对基材的密合性良好。

[0008] 上述所示的现有技术文献记载了通过热或光的照射使环氧系树脂组合物固化的例子。并且,在现有技术文献中,在固化后要求光学特性的用途中,一直在探求透明性、折射率等光学特性及作为固化物的图案化性良好。

[0009] 但是,在上述现有技术文献中,在组合物中不包含酸增殖剂等,没有记载在光不曝光的部分固化的组合物。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2009-84310号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2014-215531号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2020-20927号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2019-26760号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的课题

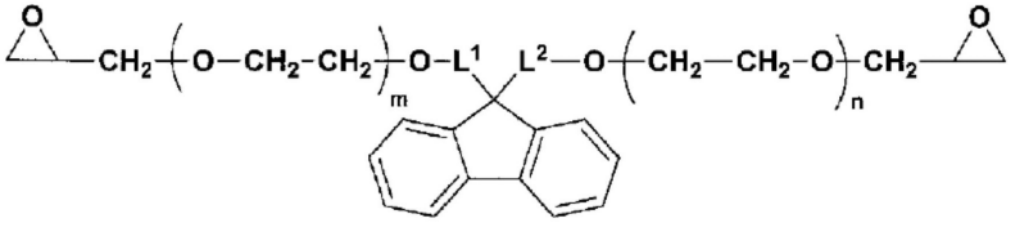
[0017] 上述现有技术所示的以往的光固化性树脂组合物,光照射部分进行固化,另一方面,光非照射部分(以下也称作暗部)不需要进行光固化。这是因为,例如在电路基板中使用以往的光固化性树脂组合物的情况下,如果使光非照射部分固化,则抗蚀剂图案的形状恶化。但是,也有时必须使用形成了光照射部分和光非照射部分的复杂形状的模具。进而,在作为光学部件用途及粘接剂的用途的情况下,光固化性树脂组合物除了光照射部分固化以外,有时在光非照射部分也同样需要进行固化。即,在光学部件用途、粘接剂用途中即使在暗部也需要固化的情况下,采用以往的光固化性组合物是不适当的。

[0018] 因此,本发明的阳离子固化性组合物的课题在于提供一种阳离子固化性组合物,其在复杂形状的模具中即使是暗部也与光照射部分同样地进行固化的暗部固化性优异,折射率高,能够适合用于粘接剂用途、光学部件用途。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,含有含芴骨架的环氧化合物、单官能或二官能的脂环式环氧化合物、光产酸剂及酸增殖剂(acid amplifier)的阳离子固化性组合物能够解决上述课题。特别是发现,光照射部分利用光产酸剂产生酸,利用酸增殖剂使该酸扩散至暗部,即使在暗部也能够利用扩散的酸使其固化,从而完成了本发明。

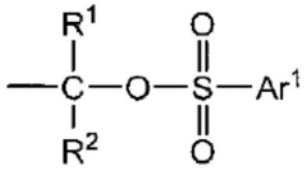
[0021] 即,作为本发明的第一观点,涉及一种阳离子固化性组合物,其包含下述式[1]所示的含芴骨架的环氧化合物(A)、单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)、光产酸剂(C)和酸增殖剂(D)。

[0022]  [1]

[0023] (式[1]中,L^1及L^2各自独立地表示可具有取代基的萘二基,m及n分别独立地表示0~10的整数。)

[0024] 作为第二观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述酸增殖剂(D)为磺酸酯化合物。

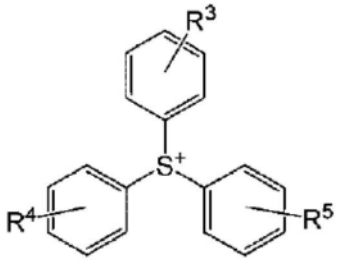
[0025] 作为第三观点,涉及第二观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述磺酸酯化合物为具有式[2]所示的结构的芳香族磺酸酯化合物。

[0026]  [2]

[0027] (式[2]中,Ar^1表示可以被选自由碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、卤素基、羧基和碳原子数1～6的烷氧基羰基组成的组中的基团取代的苯环、萘环或蒽环,R^1和R^2分别表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,或者R^1和R^2可以相互键合而形成碳原子数3～8的环。)

[0028] 作为第四观点,涉及第三观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述芳香族磺酸酯化合物为甲苯磺酸酯化合物。

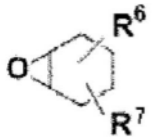
[0029] 作为第五观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述光产酸剂(C)为具有下述式[3]所示的阳离子部的鎓盐。

[0030]  [3]

[0031] (式[3]中,R^3、R^4和R^5相互独立地为氢原子、苯硫基、碳原子数6～10的芳基、碳原子数1～6的烷基或碳原子数1～6的烷氧基。)

[0032] 作为第六观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述脂环式环氧化合物(B)为二官能的脂环式环氧化合物。

[0033] 作为第七观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述脂环式环氧化合物(B)为下述式[4]所示的化合物。

[0034]  [4]

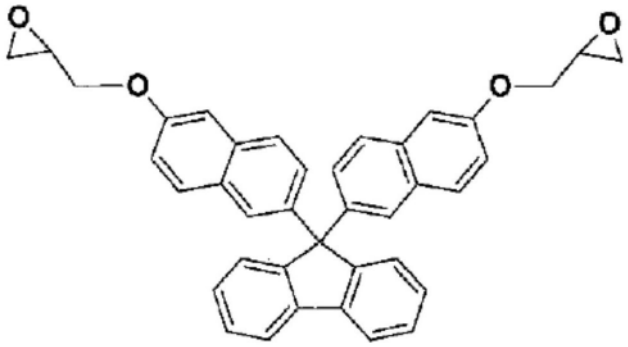
[0035] (式[4]中,R^6和R^7各自独立地为氢原子、或各自独立地表示可以具有酯基或醚基的碳原子数1～6的直链或支链烷基、碳原子数3～6的环状烷基、碳原子数1～6的直链或支链亚烷基或包含它们的组合的有机基团,此时,碳原子数2以上的所述直链烷基、碳原子数3以上的所述支链烷基或所述环状烷基可以与相邻的碳原子一起形成环氧环,或者

[0036] R^6和R^7可以相互键合而形成碳原子数4～6的环,此时可以与构成所述环的相邻的碳原子一起形成环氧环。)

[0037] 作为第八观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其还包含与上述含芴骨架的环氧化合物(A)不同的单官能或二官能的芳香族环氧化合物(E)。

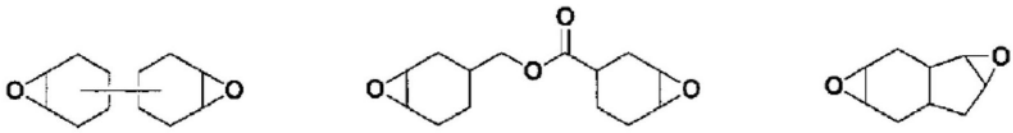
[0038] 作为第九观点,涉及第八观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述芳香族环氧化合物(E)为单官能的芳香族环氧化合物。

[0039] 作为第十观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其中,所述含芴骨架的环氧化合物(A)为式[5]所示的化合物。

[0040] 

[5]

[0041] 作为第十一观点,涉及第一观点所述的阳离子固化性组合物,其中,上述脂环式环氧化合物(B)为下述式[6]、[7]或[8]所示的至少1种化合物。

[0042] 

[6] [7] [8]

[0043] 作为第十二观点,涉及第一观点至第十一观点中任一项所述的阳离子固化性组合物,其为粘接剂用。

[0044] 作为第十三观点,涉及第一观点至第十一观点中任一项所述的阳离子固化性组合物,其用于在光的传输路径中使用的光学部件。

[0045] 作为第十四观点,涉及一种固化物,其为第一观点~第十一观点中任一项所述的阳离子固化性组合物的聚合物。

[0046] 发明效果

[0047] 本发明的阳离子固化性组合物在暗部也进行固化的暗部固化性优异。根据该性质,本发明的阳离子固化性组合物在填充于复杂形状的场所、即存在光照射部分和光非照射部分的场所时,不仅在光照射部分,在光非照射部分也进行固化。特别是通过含有酸增殖剂而连续地产生酸,由此也能够使暗部固化。

[0048] 进而,作为本发明的阳离子固化性组合物的聚合物的固化物能够提高折射率。因此,本发明的阳离子固化性组合物可成为光的传输路径中使用的光学部件用途、粘接剂用途中的材料。

附图说明

[0049] 图1是表示在实施例的暗部固化性的评价中照射光时的评价器具的侧面的形状的示意图。

具体实施方式

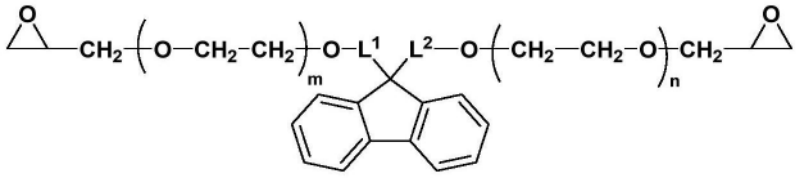
[0050] [阳离子固化性组合物]

[0051] 本发明的阳离子固化性组合物包含含芴骨架的环氧化合物(A)、单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)、光产酸剂(C)及酸增殖剂(D)。需要说明的是,本说明书中,包含上述(A)、(B)的环氧化合物和后述的其它环氧化合物在内称为“树脂成分”,另外,“单官能或

二官能”是指包含1个或2个作为官能团的环氧基。

[0052] [含芴骨架的环氧化合物(A)]

[0053] 本发明中使用的含芴骨架的环氧化合物(A)为下述式[1]所示的化合物。

[0054] 

[1]

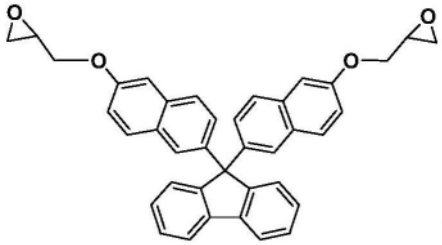
[0055] (式[1]中,L^1及L^2各自独立地表示可具有取代基的萘二基,m及n分别独立地表示0～10的整数。)

[0056] 作为L^1及L^2中的萘二基(萘环上)的取代基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基等碳原子数1～6的烷基等。

[0057] 另外,L^1及L^2中的萘二基的取代基的数量分别独立地为0～6,优选为0～2,进一步优选为0或1,最优选为0。

[0058] 需要说明的是,L^1及L^2中的取代基的种类可以相同,也可以不同。在同一萘环中,具有2个以上取代基的情况下,分别可以相同,也可以不同。

[0059] 含芴骨架的环氧化合物(A)优选可列举下述式[5]所示的化合物。

[0060] 

[5]

[0061] 上述含芴骨架的环氧化合物(A)可以使用市售品。可列举出例如OGSOL(オグソール)(注册商标)CG-500、OGSOL(オグソール)EG-280(大阪燃气化学株式会社制(大阪ガスケミカル(株)制))。

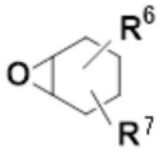
[0062] 这样的具有萘环的含芴骨架的环氧化合物可以单独使用一种或并用2种以上,另外,从树脂成分的溶解性、折射率的观点出发,例如可以单独使用上述OGSOL(オグソール)(注册商标)CG-500。

[0063] 含芴骨架的环氧化合物(A)相对于环氧化合物的总量(合计100质量份),例如可以以5质量份～60质量份的比例包含,优选为10质量份～50质量份,进一步可以为15质量份～45质量份,进一步优选为20质量份～40质量份。含芴骨架的环氧化合物(A)的配合量过少时,难以得到充分的折射率,相反过多时,发生析出导致的保存稳定性的恶化、成膜性的降低。

[0064] [单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)]

[0065] 本发明中使用的单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)只要是具有1个或2个脂环式环氧基的化合物就没有特别限定。在优选的方式中,上述脂环式环氧化合物(B)为液态的方式,另外,从曝光灵敏度、固化性的观点考虑,可以举出具有2个导入了脂环式骨架的环氧基的化合物。

[0066] 作为上述脂环式环氧化合物(B),例如可以举出下述式[4]所示的化合物。

[0067] 

[4]

[0068] (式[4]中,R^6和R^7各自独立地为氢原子、或各自独立地表示可以具有酯基或醚基的碳原子数1～6的直链或支链烷基、碳原子数3～6的环状烷基、碳原子数1～6的直链或支链亚烷基或包含它们的组合的有机基团,此时,碳原子数2以上的所述直链烷基、碳原子数3以上的所述支链烷基或所述环状烷基可以与相邻的碳原子一起形成环氧环,或者R^6和R^7可以相互键合而形成碳原子数4～6的环,此时可以与构成所述环的相邻的碳原子一起形成环氧环。)

[0069] 上述“表示可以具有酯基或醚基的碳原子数1～6的直链或支链烷基、碳原子数3～6的环状烷基、碳原子数1～6的直链或支链亚烷基或包含它们的组合的有机基团”例如有:酯基与碳原子数1的亚烷基键合,进一步键合碳原子数6的环状烷基,在环状烷基的1个碳原子上键合烷基。当然,存在代替酯基而结合有醚基的情况、或环状烷基的C-C键进一步与其他环状烷基共用的情况等的组合。

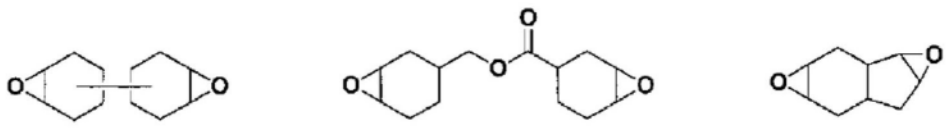
[0070] 作为上述碳原子数1～6的直链或支链烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基等。

[0071] 作为上述碳原子数1～6的直链或支链亚烷基,可举出从作为上述碳原子数1～6的直链或支链烷基所示的组的任意碳原子除去一个氢原子而得到的二价基。

[0072] 另外,作为上述碳原子数3～6的环状烷基,可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基。

[0073] 关于上述“R^6和R^7可以相互键合而形成碳原子数4～6的环”,新形成的碳原子数4～6的环例如可以是如十氢化萘那样2个环己烷环的C-C键共用的键合状态,例如可以如螺[5.5]十一烷那样形成具有螺原子的螺环。

[0074] 在优选的方式中,所述脂环式环氧化合物(B)可以举出下述式[6]、[7]或[8]所示的化合物。它们的分子量低,为液状的化合物,从调整组合物的粘度的观点出发也优选。

[0075] 

[6] [7] [8]

[0076] 上述脂环式环氧化合物(B)可以使用市售品。

[0077] 作为二官能的脂环式环氧化合物(B),例如可以举出二环氧联环己烷(例如,Daicel(ダイセル)(株)制,Celloxide(セロキサイド)(注册商标)8000,同8010)、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烯甲酸酯(例如,Daicel(ダイセル)(株)制,CEL-2021P:

Celloxide(セロキサイド)(注册商标)2021P)、ε-己内酯改性3,4-环氧环己基甲基3',4'-环氧环己烷甲酸酯(例如,Daicel(ダイセル)(株)制,Celloxide(セロキサイド)(注册商标)2081)、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二环氧化四氢茚(例如,ENEOS(株)制,「EPOCHALIC(エポカリック)(注册商标)THI-DE)等。

[0078] 另外,例如作为单官能脂环式环氧化合物,可以使用甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(例如Daicel(ダイセル)制造、Cyclomer(サイクロマー)(注册商标)M-100)、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷(例如Daicel(ダイセル)制造、Celloxide(セロキサイド)(注册商标)2000)、1,2,8,9-二环氧柠檬烯(例如Daicel(ダイセル)制造、Celloxide(セロキサイド)(注册商标)3000)等。

[0079] 脂环式环氧化合物(B)相对于环氧化合物的总量(合计100质量份)例如可以包含10质量份~80质量份,优选可以包含15质量份~75质量份,可以进一步包含20质量份~70质量份,进一步优选为25质量份~65质量份。脂环式环氧化合物(B)的配合量过少时,粘度变高,操作变得困难,相反过多时,难以得到充分的折射率。

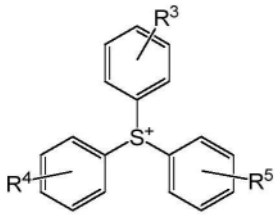
[0080] [光产酸剂(C)]

[0081] 本发明的阳离子固化性组合物包含光产酸剂(C)。

[0082] 作为光产酸剂(C)的具体例,可举出碘鎓盐、锍盐、鏻盐、硒盐等鎓盐、茂金属络合物化合物、铁芳烃络合物化合物、二砜系化合物、磺酸衍生物化合物、三嗪系化合物、苯乙酮衍生物化合物、重氮甲烷系化合物等。

[0083] 上述鎓盐中,作为碘鎓盐,例如可以举出二苯基碘鎓、4,4'-二氯二苯基碘鎓、4,4'-二甲氧基二苯基碘鎓、4,4'-二叔丁基二苯基碘鎓、4-甲基苯基(4-(2-甲基丙基)苯基)碘鎓、3,3'-二硝基苯基碘鎓、4-(1-乙氧基羰基乙氧基)苯基(2,4,6-三甲基苯基)碘鎓、4-甲氧基苯基(苯基)碘鎓等二芳基碘鎓的氯化物、溴化物、甲磺酸盐、甲苯磺酸盐、三氟甲磺酸盐、四氟硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐等二芳基碘鎓盐。

[0084] 作为上述锍盐,从热稳定性高、基于紫外线照射的酸产生效率的观点出发,优选作为具有下述式[3]所示的阳离子部的锍盐的光产酸剂。

[0085] 

[3]

[0086] (式[3]中,R^3、R^4和R^5相互独立地为氢原子、苯硫基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数1~6的烷基或碳原子数1~6的烷氧基。)

[0087] 作为具有下述式[3]所示的阳离子部的锍盐,例如可举出三苯基锍、二苯基(4-叔丁基苯基)锍、三(4-叔丁基苯基)锍、二苯基(4-甲氧基苯基)锍、三(4-甲基苯基)锍、三(4-甲氧基苯基)锍、三(4-乙氧基苯基)锍、二苯基(4-(苯硫基)苯基)锍、三(4-(苯硫基)苯基)锍等三芳基锍的氯化物、溴化物、三氟甲磺酸盐、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐等三芳基锍盐。

[0088] 作为上述鏻盐,例如可以举出四苯基鏻、乙基三苯基鏻、四(对甲氧基苯基)鏻、乙

基三(对甲氧基苯基)鏻、苄基三苯基鏻等三芳基鏻或四芳基鏻的氯化物、溴化物、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟锑酸盐等芳基鏻盐。

[0089] 作为上述硒盐,可以举出三苯基硒六氟磷酸盐等三芳基硒盐。

[0090] 作为上述铁芳烃络合物化合物,可列举出例如双(η5-环戊二烯基)(η6-异丙基苯)铁(II)六氟磷酸盐等。

[0091] 其中,作为光产酸剂,可以优选使用碘鎓盐、锍盐等鎓盐。它们可以使用市售品,例如可以举出CPI-310FG、CPI-310B、CPI-200K、CPI-101A等三芳基锍盐。

[0092] 这些光产酸剂(C)可以单独使用或组合使用两种以上。

[0093] 相对于上述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,光产酸剂(C)通常可以包含例如0.05质量份~10质量份,优选可以包含0.1质量份~5质量份,进一步可以包含0.15质量份~3质量份,进一步优选为0.2质量份~2质量份。光产酸剂(C)的配混量小于0.05质量份时,有可能固化反应无法充分进行。另外,超过10质量份时,聚合物的聚合度降低,有可能变脆且容易产生裂纹。

[0094] [酸增殖剂(D)]

[0095] 本发明的阳离子固化性组合物包含酸增殖剂(D)。

[0096] 本发明的酸增殖剂(D)具有因酸的作用而分解并连续产生酸的特性,因此在非照射部分(暗部)也进行固化。本发明的阳离子固化性组合物在光照射部分利用由光产酸剂产生的酸和由酸增殖剂产生的酸进行固化。而且,在光非照射部分(暗部),通过由光照射部分产生的酸的作用,酸增殖剂进一步连续地产生酸,由此进行固化。

[0097] 作为这样的酸增殖剂,可以使用磺酸酯化合物(包含磺酸酯衍生物的化合物)、进而可以使用芳香族磺酸酯化合物(包含芳香族磺酸酯衍生物的化合物)。

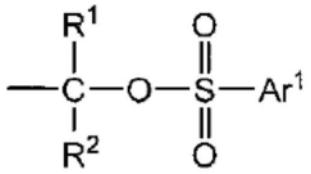
[0098] 对所使用的磺酸酯化合物没有特别限定。例如,可举出具有碳原子数1~10的烷基的烷基磺酸酯化合物。上述碳原子数1~10的烷基可以被选自苯基、萘基和烷氧基等中的基团取代。另外,可举出具有苯环、萘环、蒽环、芴环和并四苯环等芳香族烃环的芳香族磺酸酯化合物。作为磺酸酯化合物的酯部,可以是烷基酯或芳基酯中的任一种。

[0099] 作为所述碳原子数1~10的烷基,可举出具有直链或支链的烷基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基及1-乙基-2-甲基正丙基等。

[0100] 作为烷基磺酸酯化合物的具体实例,可以列举出例如1,4-双(甲磺酰氧基)环己烷、1,4-双(2,2,2-三氟乙烷磺酰氧基)环己烷、1,4-双(三氟甲烷磺酰氧基)环己烷、1,3-双(甲磺酰氧基)环己烷、1,3-双(2,2,2-三氟乙烷磺酰氧基)环己烷、1,3-双(三氟甲烷磺酰氧基)环己烷和1,3-双(2,2,2-三氟乙烷磺酰氧基)丙烷等。

[0101] 从保存稳定性等观点考虑,本发明的阳离子固化性组合物优选在本组合物中使用的磺酸酯化合物不是容易因热而分解的化合物。因此,从热分解的温度的观点出发,优选使用式[2]所示的芳香族磺酸酯化合物,更优选包含Ar^1为甲苯基的甲苯磺酸酯的芳香族磺酸

酯化合物。

[0102]  [2]

[0103] (式[2]中,Ar^1表示可以被选自由碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、卤素基、羧基和碳原子数1～6的烷氧基羰基组成的组中的基团取代的苯环、萘环或蒽环,R^1和R^2分别表示氢原子或碳原子数1～6的烷基,或者R^1和R^2可以相互键合而形成碳原子数3～8的环。)

[0104] 作为包含甲苯磺酸酯的芳香族磺酸酯化合物的具体例,例如可举出包含1,3双(对甲苯磺酰氧基)丙烷、1,2双(对甲苯磺酰氧基)乙烷、1,4-二-o-甲苯磺酰基-2,3-o-异亚丙基苏糖醇、三乙二醇二甲苯磺酸酯、2,3-二羟基丁烷-1,4-二基双(对甲苯磺酸酯)、四(对甲苯磺酰氧基甲基)甲烷、1,2-丙二醇二-对甲苯磺酸酯、1,2,4-三甲苯磺酸丁三醇酯、2,3-丁二醇二-对-甲苯磺酸酯、二乙二醇二-对-甲苯磺酸酯、N,N-双(2-(甲苯磺酰氧基)乙基)甲苯-4-磺酰胺、1,3-金刚烷二甲醇二-对甲苯磺酸酯、1-苄氧基-3-(对甲苯磺酰氧基)-2-丙醇、4,4'-双(对甲苯磺酰氧基)异亚丙基环己烷、1,3-双(对甲苯磺酰氧基)环己烷、1,4-双(对甲苯磺酰氧基)环己烷、(R)-(-)-1-苄氧基-3-(对甲苯磺酰氧基)-2-丙醇、对甲苯磺酸环己酯、蒎烷二醇单(对甲苯磺酸酯)、对甲苯磺酸环戊酯、1-(对甲苯磺酰氧基)-4-三氟甲烷磺酰氧基环己烷、1-(对甲苯磺酰氧基)-4-(3,3,3-三氟乙烷磺酰氧基)环己烷等甲苯磺酸化合物的芳香族磺酸酯化合物,但并不限定于这些。另外,酸增殖剂可以单独使用或组合使用两种以上。

[0105] 这些酸增殖剂(D)可以单独使用或者两种以上组合使用。

[0106] 相对于上述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,酸增殖剂(D)通常可以包含例如0.1质量份～20质量份,优选可以包含0.3质量份～15质量份,进一步可以包含0.5质量份～10质量份,进一步优选为1.0质量份～5质量份。在酸增殖剂(D)的配合量小于0.1质量份的情况下,在暗部可能无法充分进行固化反应。另外,酸增殖剂(D)的配合量超过20质量份时,聚合物的聚合度降低,有可能变脆且容易产生裂纹。

[0107] 另外,作为由光产酸剂(C)、酸增殖剂(D)产生的酸,优选通常被称为强酸的酸。例如,作为由光产酸剂(C)产生的酸,优选为$(C_6F_5)_4GaH$、$\{(CF_3)_2C_6H_3\}_4GaH$、$(CF_3C_6H_4)_4GaH$、$(C_6F_5)_4BH$、$\{(CF_3)_2C_6H_3\}_4BH$、$(CF_3C_6H_4)_4BH$、$(C_6F_5)_2BF_2H$、$(CF_3CF_2)_2PF_4H$、$(CF_3CF_2)_3PF_3H$、$\{(CF_3)_2CF\}_2PF_4H$、$\{(CF_3)_2CF\}_3PF_3H$等,作为由酸增殖剂(D)产生的酸,优选为$CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3H$、$CF_3CF_2CF_2SO_3H$、$CF_3CF_2SO_3H$、$CH_3(C_6H_6)SO_3H$、CF_3SO_3H、H_2SO_4等,但酸的种类并不限定于这些。

[0108] [单官能或二官能的芳香族环氧化合物(E)]

[0109] 另外,本发明可以包含与前述环氧化合物(A)不同的单官能或二官能的芳香族环氧化合物(E)。从曝光灵敏度、固化性的观点考虑,芳香族环氧化合物(E)在优选的方式中可以举出具有2个环氧基的化合物。例如,可以使用具有双酚的基本骨架的化合物,其中,优选为具有双酚A型骨架或双酚F型骨架的环氧化合物。

[0110] 芳香族环氧化合物(E)可以使用市售品。

[0111] 作为二官能的芳香族环氧化合物(E),例如可举出作为双酚F型环氧化合物的三菱

化学(株)制的jER(注册商标)806、作为双酚A型环氧化合物的三菱化学(株)制的jER(注册商标)828。

[0112] 另外,作为单官能的芳香族环氧化合物(E),可列举出苯基缩水甘油醚(例如Nagase ChemteX Corporation制造、DENACOL(注册商标)EX-141)、苯酚(EO)5缩水甘油醚(例如Nagase ChemteX Corporation制造、DENACOL(注册商标)EX-145)、对叔丁基苯基缩水甘油醚(例如Nagase ChemteX Corporation制造、DENACOL(注册商标)EX-146)等。

[0113] 相对于环氧化合物的总量(100质量份),芳香族环氧化合物(E)例如优选包含1质量份~60质量份,进而可以包含2质量份~55质量份、5质量份~50质量份,进一步优选为8质量份~45质量份。芳香族环氧化合物(E)的配合量过少时,得到充分的折射率、难以得到均匀的膜,相反过多时,有可能导致固化性的降低。

[0114] [其他环氧化合物]

[0115] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的阳离子固化性组合物中还可以包含上述(A)、(B)和(E)的环氧化合物以外的其他环氧化合物。

[0116] 例如可列举出三缩水甘油基异氰脲酸酯等含杂环的环氧化合物、脂肪族环氧化合物。作为上述脂肪族环氧化合物的具体例,可举出脂肪族醇的缩水甘油醚化物、烷基羧酸的缩水甘油酯等单官能环氧化合物、脂肪族多元醇或其环氧烷加成物的聚缩水甘油醚化物。作为这些代表性的具体化合物,可举出烯丙基缩水甘油醚;丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、C12~13混合醇缩水甘油醚等一元醇的缩水甘油醚;1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油的三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚、山梨糖醇的四缩水甘油醚、二季戊四醇的六缩水甘油醚、聚乙二醇的二缩水甘油醚、聚丙二醇的二缩水甘油醚等多元醇的缩水甘油醚;以及丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油等脂肪族多元醇中的1种或2种以上的环氧烷加成物即聚醚多元醇的聚缩水甘油醚化物。

[0117] 这些其他环氧化合物例如相对于环氧化合物的总量(100质量份),可以以30质量份以下、20质量份以下、10质量份以下、5质量份以下的比例包含。

[0118] [有机溶剂]

[0119] 本发明的阳离子固化性组合物可以配合有机溶剂。

[0120] 在所制备的组合物为低粘度的情况下,不需要添加有机溶剂,能够进行良好的成膜,在该情况下,由于无溶剂,因此在成膜后不需要通过热处理等使有机溶剂挥发的工艺这一点也变得有利。另外,通过不配合有机溶剂,能够显著降低在有机溶剂的挥发时可能产生的、由作业者抽吸引起的健康损害、对周边设备的腐蚀等的担心。

[0121] 本发明的阳离子固化性组合物成为粘度较低的组合物,因此有机溶剂的配合不是必须的,即使含有有机溶剂,也不会失去本发明的上述效果,可以以任意的比例添加。

[0122] 本发明中可使用的有机溶剂只要是该技术领域中惯用的有机溶剂,就没有特别限制,但是,如果使用例如水、己烷等烃系溶剂等极高极性或低极性的溶剂,则会产生析出物的产生、相分离等,因此优选控制使用。另外,在添加大量的有机溶剂的情况下,在成膜时有可能无法确保充分的膜厚,因此需要注意。

[0123] [其他添加剂]

[0124] 本发明的阳离子固化性组合物在不损害本发明的效果的范围内可以包含该技术领域惯用的其他添加剂。作为其他添加剂,例如可以举出热产酸剂、防反射剂、紫外线吸收

剂、抗氧化剂、光稳定剂、敏化剂、表面活性剂、交联剂、流平剂、硅烷偶联剂等。

[0125] 在使用这些其他添加剂的情况下,通常,相对于所述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,可以以10质量份以下、5质量份以下、3质量份以下的比例进行配合。

[0126] [阳离子固化性组合物的制备]

[0127] 如后所述,前述的本发明的阳离子固化性组合物可以适合用作粘接剂、光的传输路径的形成材料。本实施例的形态的阳离子固化性组合物的制备方法没有特别限定。

[0128] 作为制备方法,例如,可举出添加上述的(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分、以及根据需要的(E)成分、其他环氧化合物或其他添加剂并混合而制成均匀的溶液的方法、或除了这些成分以外还使用惯用的有机溶剂的方法等。

[0129] 本发明的阳离子固化性组合物中,各成分的配合量例如在将环氧化合物的合计质量设为100质量份时,可以将含芴骨架的环氧化合物(A)设为10~40质量份、将脂环式环氧化合物(B)设为20~70质量份、将芳香族环氧化合物(E)设为5~50质量份的比例,相对于上述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,可以将光产酸剂(C)设为0.1~5质量份、将酸增殖剂(D)设为0.1~20质量份、将其他添加剂设为0~10质量份的比例。

[0130] 在使用上述有机溶剂的情况下,阳离子固化性组合物中的固体成分的比例只要各成分均匀地溶解于有机溶剂中就没有特别限定,例如为60质量%以上、或70质量%以上。可以优选使该组合物中的固体成分的比例例如为75质量%~99质量%。在此,固体成分是从阳离子固化性组合物的全部成分中除去有机溶剂成分而得到的物质。

[0131] 另外,阳离子固化性组合物优选使用孔径为0.05~5μm的过滤器等进行过滤后使用。

[0132] 〔粘度〕

[0133] 本发明的阳离子固化性组合物优选在制备中具有作业性优异的粘度。

[0134] 例如,上述阳离子固化性组合物的粘度在25℃下可以为10~10000mPa·s,优选可以为20~5000mPa·s,进一步可以为50~2000mPa·s,进一步优选可以为100~1000mPa·s。若粘度高于10000mPa·s,则酸不扩散,有可能无法使暗部固化,若粘度低于10mPa·s,则有时上述组合物流动而不停留在粘接面,操作性差。

[0135] 〔粘接剂〕

[0136] 本发明的粘接剂包含上述阳离子固化性组合物的固化物,优选由阳离子固化性组合物的固化物形成。本发明的阳离子固化性组合物的固化物具有耐热性高、折射率高的特征,可以适合用作光学部件等的粘接剂。特别是,本发明的阳离子固化性组合物具有暗部固化性,因此作为用于使在利用光照射的固化中产生暗部的形状的部件彼此粘接而使用的粘接剂是有用的。

[0137] 〔光的传输路径〕

[0138] 本发明的光的传输路径包含上述阳离子固化性组合物的固化物,优选由阳离子固化性组合物的固化物形成。例如在其一个方式中,本发明的光的传输路径是由纤芯和包围其整个外周的折射率比上述纤芯小的包层构成的光的传输路径。上述芯层或包层可以由上述阳离子固化性组合物的固化物形成。

[0139] [实施例]

[0140] 以下,列举实施例和比较例,更具体地说明本发明,但本发明并不限定于下述实施

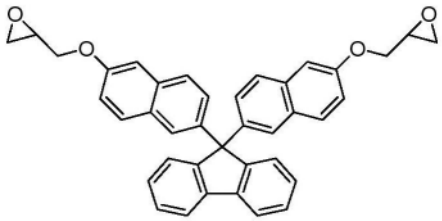
例。

[0141] 需要说明的是,实施例等中使用的化合物及其简略符号等如下所述。

[0142] [含芴骨架的环氧化合物(A)]

[0143] 作为含芴骨架的环氧化合物(A),使用含芴骨架的二环氧化合物。

[0144] CG-500:OGSOL(オグソール)(注册商标)CG-500,大阪燃气化学株式会社(大阪ガスケミカル(株))制

[0145] 

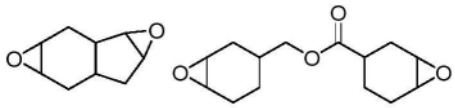
CG-500

[0146] [单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)]

[0147] 作为单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B),使用了2官能脂环式环氧树脂。

[0148] THI-DE:EPOCHALIC(エポカリック)(注册商标)THI-DE、ENEOS株式会社制

[0149] CEL-2021P:CELLOXIDE(セロキサイド)(注册商标)2021P(3',4'-环氧环已基甲基3,4-环氧环已烷甲酸酯)、Daicel(ダイセル)化学株式会社制

[0150] 

THI-DE CEL-2021P

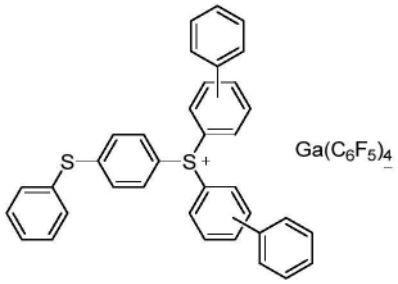
[0151] [光产酸剂(C)]

[0152] 作为光产酸剂(C),使用以下物质。

[0153] CPI-310FG:三芳基锍盐型光产酸剂、San-Apro Ltd.(サンアプロ(株))制

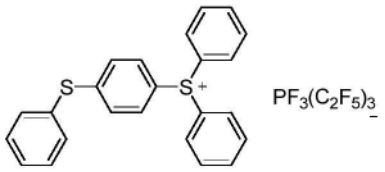
[0154] CPI-200K:锍盐型光产酸剂(50%碳酸亚丙酯(Propylene carbonate)溶液)、San-Apro Ltd.制

[0155] CPI-310B:三芳基锍盐型光产酸剂、San-Apro Ltd.制

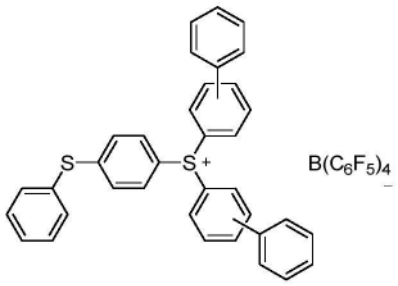


CPI-310FG

[0156]



CPI-200K



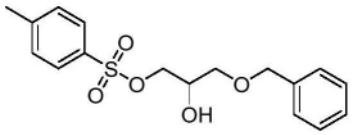
CPI-310B

[0157] [酸增殖剂(D)]

[0158] 使用以下作为酸增殖剂(D)。

[0159] Bn-PDT:(R)-(-)-1-苄氧基-3-(对甲苯磺酰氧基)-2-丙醇、Aldrich制

[0160]



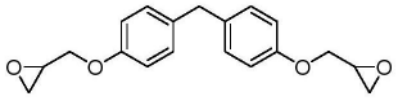
Bn-PDT

[0161] [芳香族环氧化合物(E)]

[0162] 作为芳香族环氧化合物(E),使用2官能芳香族环氧化合物。

[0163] jER806:双酚F型环氧树脂、三菱化学株式会社制

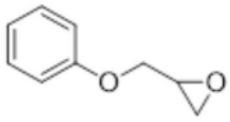
[0164]



jER806

[0165] 作为芳香族环氧化合物(E),使用单官能芳香族环氧化合物。

[0166] EX-141:Denacol(注册商标)E X-141(苯基缩水甘油醚)、Nagase ChemteX Corporation制

[0167] 

EX-141

[0168] [阳离子固化性组合物的制备]

[0169] 以环氧化合物的合计成为10g的方式,以表1所示的配合比将各种环氧化合物及光产酸剂、酸增殖剂放入烧瓶中,在110℃以下的加热下进行搅拌,由此使固体成分完全溶解。然后冷却至室温,加入酸增殖剂,使用热混合转子使其溶解。在洁净室内使用3μm直径的SUS过滤器进行加压过滤,制备液状的阳离子固化性组合物。

[0170] [阳离子固化性组合物的固化膜的折射率测定]

[0171] 利用紫外线臭氧清洗装置(TechnoVision公司制、UV-208)对硅晶片基板和玻璃基板进行清洁。在玻璃基板上涂布添加了0.1%OPTOOL DSX(大金工业制)的Novec7200(3M制)溶液,在150℃下进行15分钟加热,制作脱模处理玻璃。然后,将作为间隔物的50μm厚的Kapton(注册商标)胶带粘贴在硅晶片基板上。向该硅晶片基板滴加上述组合物,盖上脱模处理玻璃,直接用高压汞灯(UB021-3A,岩崎电气株式会社制)进行3J/cm^2(20mW/cm^2)曝光。在60℃下加热30分钟后,剥离脱模处理玻璃,使用棱镜耦合器(Metricon Japan公司制,型号2010/M),在室温(约23℃)下测定固化膜的折射率,按照以下的评价基准进行评价。将得到的结果示于表1。

[0172] A:折射率为1.55以上。

[0173] B:折射率小于1.55。

[0174] [暗部固化性的评价]

[0175] 用紫外线臭氧清洗装置清洗硅晶片基板。作为间隔物,使用300μm厚的硅橡胶。在该硅晶片基板上滴下上述组合物,覆盖用50μm厚的Kapton(注册商标)带覆盖一半的脱模处理玻璃,用氙光源灯(MAX-302,朝日分光株式会社制),通过365nm的带通滤波器,照射3J/cm^2(20mW/cm^2)光(图1)。曝光后,在60℃下加热30分钟,并在120℃下加热30分钟,剥离脱模处理玻璃,用IPA冲洗未固化部。然后,在固化的固化膜中,目视观察从照射部与暗部的边界线起固化了何种程度。评价如下所示。将得到的结果示于表1。

[0176] A:从照射部与暗部的边界线向暗部侧固化1mm以上

[0177] (暗部侧的固化距离为1mm以上)

[0178] B:从照射部与暗部的边界线向暗部侧不足1mm的固化

[0179] (暗部侧的固化距离小于1mm)

[0180] [粘度测定]

[0181] 对于制备的阳离子固化性组合物,使用流变仪(Anton Paar公司制、MCR302)进行粘度测定。作为测定条件,以测定温度:25℃、转子:CP25-2、转速:1rpm进行测定。将实施例的测定结果示于表1。

[0182]

表1

化合物的种类			实施例										比较例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
※1环氧化合物	芴环氧	CG-500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0
	二官能脂环式环氧	THI-DE	0	0	0	200	200	200	157	400	0	0	0	200	200	200	100	100	100	0	0	0
		CEL-2021P	83	83	83	0	0	0	0	0	83	83	83	0	0	0	0	0	0	100	100	100
	二官能芳香族	jER806	17	17	17	0	0	0	10	0	17	17	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	单官能芳香族	EX-141	125	125	125	33	33	33	67	0	125	125	125	33	33	33	0	0	0	0	0	0
环氧化合物合计（份）			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
光产酸剂（phr）※2		CPI-310FG	0.5			0.5			1	1	0.5			0.5			0.5			0.5		
		CPI-310B		0.5			0.5					0.5			0.5			0.5			0.5	
		CPI-200K			0.5			0.5					0.5			0.5			0.5			0.5
酸增殖剂（phr）※2		Bn-PDT	2	2	2	2	2	2	2	2							2	2	2	2	2	2
折射率			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
暗部固化性			A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	-	-	-	-	-	-
液体粘度 [mPa·s]			396	401	365	327	333	314	289	152												

※1 实施例1~8、比较例1~6：将芴环氧CG-500设为100重量份时的配合重比。比较例7~12：仅脂环式环氧化合物

※2 相对于环氧化合物合计（100质量份）的配合量

[0183] 如表1所示，实施例1～实施例8的各组合物得到了具有1.55以上的折射率、且暗部固化性良好的结果。另一方面，比较例1～比较例12的组合物结果均无法满足折射率、暗部固化性中的任一特性。需要说明的是，在不含环氧化合物(A)的比较例7～12中，固化物的折射率不满足合格基准，省略了暗部固化性的评价。

[0184] 产业上的可利用性

[0185] 本发明的阳离子固化性组合物提供粘接剂、用于光的传输路径的光学部件,有助于制造、销售粘接剂、用于光的传输路径的光学部件,因此具有产业上的可利用性。

[0186] 附图标记说明

[0187] 1 表示照射光时的评价器具的侧面的形状的示意图。

[0188] 2 组合物

[0189] 3 间隔件

[0190] 4 脱模处理玻璃

[0191] 5 硅晶片基板

[0192] 6 KAPTON(注册商标)带(遮光部)。

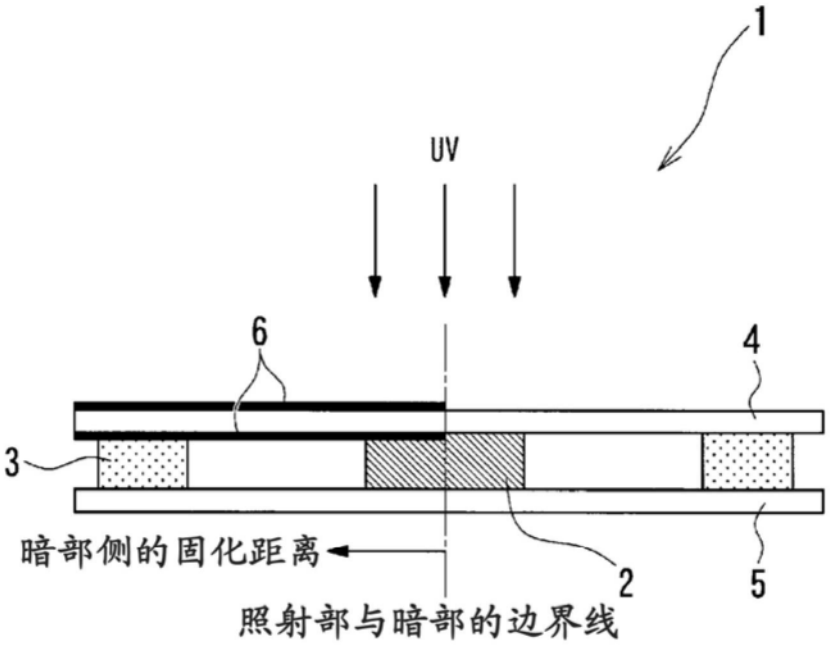


图1